

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C01B 31/02

B01J 23/83

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00109934.5

[43] 公开日 2002 年 2 月 13 日

[11] 公开号 CN 1335257A

[22] 申请日 2000.7.21 [21] 申请号 00109934.5

[71] 申请人 中国科学院成都有机化学研究所

地址 610041 四川省成都市人民南路四段九号

[72] 发明人 于作龙 梁 奇 刘宝春 唐水花
瞿美臻 高利珍 李 庆 张伯兰

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 一种制备碳纳米管的催化剂

[57] 摘要

本发明涉及一种制备碳纳米管的催化剂,该催化剂是一种具有 钙钛石(ABO_3)或类钙钛石(A_2BO_4)结构的复合氧化物,其中 A 为 稀土元素,B 为活性过渡金属元素。该氧化物合成方法简单,成本 低廉。以该氧化物为催化剂,纳米级分布的活性过渡金属催化分解 碳源气体,从而制得碳纳米管,所制得的碳纳米管选择性高(96%以上),管径均匀。该催化剂溶于常用酸,易于与碳纳米管分离。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种制备碳纳米管的催化剂，其特征在于该催化剂是一种具有钙钛石 (ABO_3) 或类钙钛石 (A_2BO_4) 结构的复合氧化物。
2. 如权利要求 1 所述，其特征在于该氧化物中 A 为 La, Ce, Pr, Nd 等稀土元素，也可以是其混合物；B 为 Ni, Co, Fe, Cu 等活性过渡金属元素或其混合物，该钙钛石 (ABO_3) 或类钙钛石 (A_2BO_4) 结构氧化物中元素具有固定的原子摩尔比。
3. 如权利要求 1 所述，其特征在于该催化剂为柠檬酸络合法制备而成。
4. 如权利要求 1 所述，其特征在于制备该催化剂所用金属可溶盐为稀土硝酸盐或醋酸盐和过渡金属硝酸盐或醋酸盐。
5. 该催化剂用于制备碳纳米管，其特征在于 还原温度为 573-1073k。
6. 如权利要求 5 所述，其特征在于制备碳纳米管反应温度为 773-1173k。
7. 如权利要求 5 所述，其特征在于使用该催化剂制备碳纳米管，碳源可以是 CO 、 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_6H_6 、 CH_3OH 、 CH_3OOCH_3 等。
8. 如权利要求 5 所述，其特征在于使用该催化剂制备碳纳米管，适用于固定床、流化床、移动床反应器。



说明书

一种制备碳纳米管的催化剂

本发明涉及一种制备碳纳米管的催化剂，该催化剂是一种具有钙钛石 (ABO_3) 或类钙钛石 (A_2BO_4) 结构的复合氧化物。

自 Iijima 发现碳纳米管 [Nature, 354(1991), 56 ; Nature, 363 (1993), 603;] 以来，许多方法被用于碳纳米管的制备。其中碳氢化合物催化分解法 [Yudasaka M. et al., Appl. phys. Lett. 67(17), 1995, 247; Ivanov V. et al., Carbon, 33(12), 1995, 1727] , 因其可以实现低成本、高收率地制备碳纳米管，受到广泛的重视。在碳纳米管制备工艺中，催化剂金属颗粒尺寸、原料气组成、反应温度等都不同程度地影响碳管的微观结构，Dai 等发现活性金属 [Chem. Phys. Lett. 260, 1996, 471-475] 晶粒的大小是影响碳纳米管生长和结构的重要因素之一。如何获得具有适宜尺寸的活性金属颗粒的催化剂是烃类催化分解法的关键技术之一。

本发明目标是开发一种有效的制备碳纳米管催化剂，从而控制碳纳米管的生长及其管径，利用碳氢化合物催化分解法制备管径均匀的碳纳米管，适于大批量生产碳纳米管。

该目标在本发明中得以很好的实现。

本发明中钙钛石或类钙钛石结构复合氧化物催化剂采用柠檬酸络合法制备，制备该催化剂所用金属可溶盐为稀土硝酸盐或醋酸盐和过渡金属硝酸盐或醋酸盐。称取计量配比的金属可溶盐混合，加适量蒸馏水溶解，在连续搅拌下滴加过量柠檬酸溶液，并在 80℃ 使柠

柠檬酸和金属离子充分络合, 逐渐蒸干至溶液成粘稠状, 移至烘箱中分解, 研磨至颗粒为 50~60 目大小, 在马弗炉 800℃焙烧 10 小时, 自然冷却, 即制成本催化剂。

催化剂的 XRD 结果表明, 活性金属晶粒 (Ni, Co, Fe, Cu) 具有适宜纳米尺寸 (约为 15nm), 因稀土氧化物的栅栏作用, 活性金属晶粒得到高度的纳米级分散。

碳纳米管的制备在石英管反应装置中进行。将一定量的催化剂在 H_2 气氛下升温至 500~900℃, 还原 40~60 分钟, 通入碳源气体, 反应 60~150 分钟停止, 氩气保护下冷却, 收集产物。产物经纯化、干燥处理后, 由电子透射显微镜观测积碳形貌。

本发明提供的方法操作简便, 成本低廉, 制得大量管径均匀的碳纳米管, 内径 5~20nm, 外径 20~50nm, 长度 10~30 μm 。

下面由实施例和比较例对本发明作进一步说明:

实施例 1

采用固定床反应器, 将所制得的催化剂 La_2NiO_4 220mg 在 H_2 气氛下升温至 800℃, 还原 1 小时后, 降温至 650℃, 通入流量为 40ml/min 的一氧化碳, 反应 90 分钟停止, 收集产物。产物经纯化、洗涤、干燥, 300℃纯 He 吹扫 2 小时后, 称量得纯碳纳米管 1064mg。由本法制得的碳纳米管内径 5~10nm, 外径 18~35nm, 长度 10~40 μm 。

实施例 2

采用流化床反应器, 将所制得的催化剂 $LaNiO_3$ 220mg, H_2 气氛下

升温至 750℃, 还原 1 小时后, 通入甲烷 (50ml/min), 90 分钟后停止, 收集产物。产物经纯化、洗涤、干燥后得 1344mg 纯的碳纳米管。本法制得的碳纳米管内径 5~14nm, 外径 20~55nm, 长度 6~32μm。

实施例 3

采用流化床反应器, 将所制得的催化剂 LaFeO_3 , 200mg, N_2 气氛下升温至 750℃, 通入甲烷 (50ml/min), 90 分钟后停止, 收集产物。产物经纯化、洗涤、干燥后得 1158mg 纯的碳纳米管。本法制得的碳纳米管内径 5~12nm, 外径 18~50nm, 长度 8~40μm。

比较例 1

采用固定床反应器, 将所制得非钙钛石结构催化剂 NiO , 200mg, H_2 气氛下升温至 750℃, 还原 1 小时后, 通入甲烷 (50ml/min), 90 分钟后停止, 收集产物。产物经纯化、洗涤、干燥后。透射电镜观察, 所得产品主要为碳纤维, 其中碳纳米管的量仅为 ~20%, 管径分布不均匀, 内径 2~40nm, 外径 20~105nm, 长度 3~42μm。